

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183

**АДСОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ
ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ
ОПРЕДЕЛЕНИЙ**

Т.А. Кузнецова, Е.Н. Егоров, Н.Г. Крюченкова, А.М. Толмачев, Н.П. Николаев

(кафедра физической химии)

Описан новый метод адсорбционного концентрирования микропримесей, адсорбирующихся слабее основного компонента, обеспечивающий достаточную точность последующих аналитических определений на уровне концентраций $10^{-4} - 10^{-8}$ %, независимо от значений коэффициента селективности.

При анализе окружающей среды или высокочистых веществ прямое определение содержания микропримесей на уровне концентраций $10^{-5} - 10^{-8}$ % часто не представляется возможным, поскольку, например, реальная чувствительность датчиков в газовой хроматографии составляет $10^{-3} - 10^{-5}$ %.

В этой связи часто используют методы предварительного адсорбционного концентрирования микропримеси. Если, например, коэффициент селективности много больше единицы, используют простые, хорошо известные варианты адсорбционного концентрирования. Значительно сложнее осуществляется концентрирование в тех случаях, когда селективность однократного адсорбционного процесса недостаточна для требуемого увеличения концентрации микропримеси и необходимо многократное обогащение.

Для решения проблемы используют метод прямой ($\alpha < 1$) или обратной ($\alpha > 1$) хроматографии [1–7]:

$$\alpha = \frac{\bar{C}_A C_B}{\bar{C}_B C_A}, \quad (1)$$

где \bar{C}_i , C_i – концентрации микропримеси (А) и основного вещества (В) в адсорбционной (моль·кг⁻¹) и объемной (моль·л⁻¹) фазах. В первом случае накопление микропримеси может быть получено в передней части адсорбционного фронта, если поток смеси пропустить через колонку с адсорбентом (рисунок). При исходной концентрации примеси (C_A^0) накопление определяется величиной α , длиной и емкостью колонки.

В цитированных выше работах использовали простой вариант метода, когда после подачи в секции I и

II определенного объема смеси на вход подавался газ-носитель и все, находящееся в секциях количество микропримесей, переводилось в аналитическую секцию для разделения и анализа. Такая методика [1–5] возможна в тех случаях, когда адсорбируемость основного вещества существенно выше, чем микропримесей ($\alpha \ll 1$), и процесс «отдувки» относительно небольшой концентрационной секции не сопровождается заметной десорбцией основного компонента, существенным разбавлением сконцентрированной зоны и размытием задних фронтов пиков микропримесей. Однако для большого числа задач (определение токсичных примесей в окружающей среде и в технологических выбросах, анализ высокочистых веществ) концентрирование приходится проводить при значениях α для «легких» микропримесей, близких к единице. При этом необходимо исключить процесс «сдувки» концентрационной секции, которая может быть достаточно большой из-за перечисленных выше возможных осложнений и, прежде всего, из-за существенного снижения степени концентрирования.

В этой связи в наших исследованиях для осуществления адсорбционного концентрирования микропримесей разработана методика, предусматривающая использование для анализа только небольшой зоны, содержащей сконцентрированную дозу микропримесей (рисунок, секция II).

Поток смеси пропускается через концентрирующую (I) и дозирующую (II) секции. Переход адсорбционного фронта из I в II фиксируется высокочувствительными термодатчиками, установленными по длине термоизолированной секции II. После перевода сконцентрированной зоны микропримесей в секцию

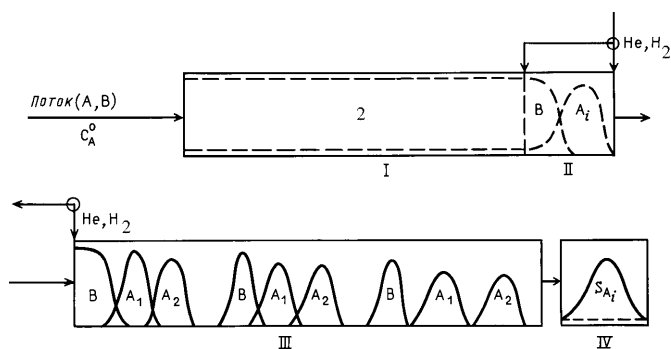


Схема установки адсорбционного концентрирования микропримесей

II поток смеси останавливается и определяются общий объем смеси (V), использованный для концентрирования, и часть объема (V_1), переведенная в секцию II. Затем потоком газа-носителя сконцентрированная доза переводится в аналитическую секцию III для газохроматографического разделения микропримесей и их количественного определения детектором IV. Из материального баланса следует, что расчет исходной концентрации микропримеси может быть проведен по соотношению:

$$C_A^0 = \frac{k S_A}{V - W \Gamma_{A(B)} - V_0} \quad (2)$$

где S_A – площадь аналитического пика микропримеси (см^2), k – коэффициент чувствительности детектора ($\text{моль} \cdot \text{см}^{-2}$), W – навеска адсорбента (кг) в секции I, $\Gamma_{A(B)} = \bar{C}_A / C_A$ – коэффициент Генри для адсорбции микропримеси из смеси с основным веществом ($\text{л} \cdot \text{кг}^{-1}$), V_0 – свободный объем (л) секции I.

К описанной методике необходимо сделать некоторые пояснения.

1. В работе [8] разработана теоретическая модель, позволяющая оптимизировать условия газохроматографического анализа и рассчитывать с учетом размытия пиков в аналитической колонке минимально необходимую для надежного определения дозу микропримесей в секции II, исходя из заданной чувствительности детектора IV. Для этого аналитическая секция должна быть охарактеризована значениями коэффициентов Генри для разделяемых веществ и величиной ВЭТС (высота эквивалентной теоретической ступени), которые легко находятся экспериментально.

2. После расчета минимально необходимой дозы в секции II может быть найден объем смеси (V) и навеска адсорбента в секции I по соотношению (2) для заданной начальной концентрации микропримеси. Для этого необходимы данные о $\Gamma_{A(B)}$ и емкости адсорбента по основному веществу (E , $\text{л} \cdot \text{кг}^{-1}$) при давлении в секции I (обычно атмосферное), которые также легко находятся экспериментально.

3. Величина V_1 , минимально необходимая для полного перевода сконцентрированной зоны микропримеси в секцию II, определяется экспериментально. Задача несколько упрощается в связи с тем, что по данным [6] ширина сконцентрированного пика микропримеси практически не зависит от V , C_A^0 и степени концентрирования. Она может быть рассчитана теоретически для заданной скорости потока (w), если секция I будет дополнительно охарактеризована величиной ВЭТС. В этом случае динамика движения адсорбционного фронта микропримеси и его размеры (V_1), могут быть найдены как функция V и w . Таким образом, используя комплексную компьютерную программу, разработанную нами для проведения описанных выше расчетов, можно существенно сократить объем предварительных экспериментальных исследований для выбора оптимальных условий проведения процессов концентрирования и анализа.

Разработка методики была проведена на примере смеси CH_4 (A) – He (B). В этом случае пик микро-

Таблица 1

Сравнение экспериментальных (C_A^0 эксп) и рассчитанных по соотношению (2) (C_A^0 (2)) значений исходных концентраций CH_4 при его концентрировании из смеси с He

Длина секций $l, \text{см}$	w , $\text{см} \cdot \text{мин}^{-1}$	C_A^0 эксп., %	C_A^0 (2), %	Ошибка, %
50	69.3	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	12
80	38.2	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	4
80	49.4	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	6
80	112	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	8
80	203	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	6
80	203	$4.8 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-7}$	10
50	203	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$	8
50	175	$4.8 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-7}$	10

Т а б л и ц а 2

Сравнение экспериментальных (C_A° эксп.) и рассчитанных по соотношению (2) (C_A° (2)) значений исходных концентраций микропримесей при их концентрировании из различных смесей

Смесь	C_A° эксп., %	C_A° (2), %	Ошибка, %
CH ₄ (A) ₁ -SiH ₄	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	8
CH ₄ (A) ₁ - SiH ₄	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	10
N ₂ (A) ₂ - SiH ₄	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	8
CH ₄ (A) ₁ -Xe	$4.8 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$	11
N ₂ (A) ₂ -Xe	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	8

примеси фиксировался непосредственно пламенно-ионизационным детектором на выходе из секции II, что позволило исследовать влияние параметров концентрирования на форму фронта микропримеси.

Смеси с различным содержанием CH₄ готовили методом последовательного разбавления. Ошибки в значениях исходных величин концентраций не превышали $\pm 1\%$. Как и следовало ожидать [6], ширина фронта сконцентрированной микропримеси практически не зависела от C_A^0 (эксп.), длины колонки с цеолитом NaX и величины обогащения. При этом размеры зоны накопления в колонке не превышали 2–4 см (при линейных скоростях потока 40–200 см·мин⁻¹).

Следовательно, достаточная длина секции II составляет 5–8 см.

В следующей серии экспериментов разработанная методика была проверена для общего случая (длина секции II составила 7 см, исходные смеси готовили методом последовательного разбавления, детектор – катарометр, адсорбент во всех секциях – цеолит NaX, 0.25–0.5 мм.).

В табл. 1, 2 приведены полученные нами результаты, которые показывают, что описанная методика может быть успешно использована для количественного определения низких концентраций «легких» микропримесей.

Дальнейшее обоснование методики с использованием данных компьютерного моделирования процесса будет рассмотрено в последующих сообщениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березкин В.Г., Татаринский В.С. / Газохроматографические методы анализа примесей. М., 1970.
2. Мирзаянов В.С., Жуховицкий Л.Л., Березкин В.Г., Туркельтауб Н.М. // Заводск. лаб. 1963. **29**. С. 1166.
3. Маркосов П.И., Зайченко В.Н., Литяева З.А. // Заводск. лаб. 1961. **27**. С. 285.
4. Дацкевич А.А., Авраменко П.И. // Труды ВНИИКА Нефтегаз. Вып. 2. М., 1968. С. 196.
5. Мирзаянов В.С., Березкин В.Г. // Нефтехимия. 1964. № 4. С. 641.
6. Березкин В.Г., Мирзаянов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 1202.
7. Молодых А.Д., Попкова И.Л., Морозова Л.Н. и др. // Высоко-чистые вещества. 1991. М., С. 182.
8. Николаевский Л.Т., Амиханашвили К.Д., Андроникашвили Т.Г. и др. // ДАН СССР. 1991. **319**. С. 664.

Поступила в редакцию 05.11.96